

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: 85110136.0

Int. Cl.<sup>4</sup>: C 07 C 37/16

Anmeldetag: 13.08.85

Priorität: 17.08.84 DE 3430222  
22.06.85 DE 3522345

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
19.02.86 Patentblatt 86/8

Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE FR GB IT NL SE

Anmelder: HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT  
- RSP Patente / PB 15 - Postfach 13 20  
D-4370 Marl 1(DE)

Erfinder: Voges, Heinz-Werner, Dr.  
Im Gorden 45  
D-4270 Dorsten 21(DE)

Erfinder: Schmidt, Arno Siegm, Dr.  
Kristian-Sand-Strasse 15  
D-4400 Münster(DE)

**Verfahren zur ortho-Methylierung von Phenolen und Katalysator zur ortho-Methylierung.**

Zur ortho-Methylierung von Phenolen, die mindestens eine freie ortho-Stellung besitzen, setzt man Phenole mit Methanol im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 10 bei 270 bis 400 °C in der Gasphase bei einem Druck von 1 bis 4 bar absolut und Raumgeschwindigkeiten (LHSV) von 0.05 bis 3 h<sup>-1</sup> in Gegenwart eines Eisenoxidakatalysators um. Dieser Katalysator besteht aus a) Eisenoxid, b) Molybdän- oder Wolframoxid und c) einem oder mehreren Oxiden der Elemente Magnesium, Calcium, Barium, Lanthan, Cer und Mangan im Metallatomverhältnis a) zu b) zu c) von 100 zu 0.2 bis 10 zu 0.2 bis 10.

EP 0 171 792 A2

Verfahren zur ortho-Methylierung von Phenolen und  
Katalysator zur ortho-Methylierung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven ortho-Methylierung von Phenolen, die in mindestens einer ortho-Stellung ein Wasserstoffatom besitzen, durch Umsetzung dieser Phenole mit Methanol in der Gasphase  
5 bei 270 bis 400 °C in Gegenwart eines Katalysators, der zum überwiegenden Teil aus dem Oxid des dreiwertigen Eisens ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oder Mischoxiden des drei- und zweiwertigen Eisens besteht und erfindungsgemäß außerdem eine Kombination der Oxide des Molybdäns oder Wolframs  
10 mit Oxiden der Erdalkalimetalle Magnesium, Calcium, Barium, mit Oxiden der Seltenerdmetalle Lanthan und Cer oder mit dem Oxid des Mangans enthält.

Diese ternären Oxidgemisch-Katalysatoren weisen eine  
15 hohe Aktivität und Selektivität zur ortho-Alkylierung über längere Zeiträume auf.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise mit hohen Ausbeuten ortho-Kresol aus Phenol, 2.6-Dimethylphenol aus Phenol und/oder ortho-Kresol und 2.3.6-  
20 Trimethylphenol aus meta-Kresol hergestellt werden.

Die Verwendung von reinem Eisenoxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als Katalysator der ortho-Methylierung von Phenol ist in der GB-PS 717 588  
35 beschrieben. Es hat bei bereits verhältnismäßig niedriger Temperatur eine hohe Alkylierungsaktivität, jedoch sind sowohl die Selektivität zur ortho-Alkylierung als auch die Standzeit für die technische Verwendung unzureichend.

Die noch mangelhafte Eignung des reinen Eisenoxids hat man durch weitere oxidische Komponenten zu beheben versucht. Zahlreiche Katalysator-Kompositionen sind bekannt geworden, die neben dem Hauptbestandteil  
5 Eisenoxid Chromoxid,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , enthalten.

In der DE-OS 24 28 056 (= GB-PS 1 428 057) werden Katalysatoren der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2)/\text{K}_2\text{O}$  mit dem beispielhaften Metallatomverhältnis  
10  $100 : 1 : (10^{-4}) : 2 \cdot 10^{-3}$  beschrieben. Ein binärer Eisenoxid-/Chromoxid-Katalysator ist aus der JP-Patentveröffentlichung 76012-610 bekannt. Ein neben Eisen- und Chromoxid noch Indium-, Silicium- und Kaliumoxid enthaltender Katalysator wird in der  
15 JP-PS 58 109 436 beansprucht. Ferner kennt man überwiegend aus Eisenoxid bestehende Katalysatoren der Zusammensetzung Fe/Cr/Ge (oder Ga, Nb) (Europäische Patentveröffentlichung 0 019 476), Fe/Cr/Ge(oder Si)/Mn (oder La) (DE-PS 3 103 839 (= US-PS 4 359 591 und  
20 GB-PS 2 072 674), Fe/Cr/Sn/K (US-PS 4 227 024), Fe/Cr/Zr (oder Cd und andere)/ $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Europäische Patentveröffentlichung 0 050 937), Fe/Cr/Ce (Europäische Patentveröffentlichung 0 081 647).

25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein katalytisches Verfahren zur ortho-Methylierung von Phenolverbindungen, die mindestens ein Wasserstoffatom in ortho-Stellung besitzen, in der Gasphase zu entwickeln, das in einfacher Weise bei hoher Aktivität, Selektivität  
30 und Standzeit des Katalysators durchgeführt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

35 Alle aufgeführten Eisenoxid-Kombinationen enthalten als eine essentielle Komponente das Oxid des dreiwertigen Chroms.

Technisch brauchbare Eisenoxid-Katalysatoren, die anstelle des Oxids des dreiwertigen Chroms die Oxide des sechswertigen Molybdäns oder des sechswertigen Wolframs enthalten, sind hingegen nicht bekannt.

- 5 Zwar ist ein binäres Gemisch bestehend aus Eisenoxid und Molybdänoxid ( $\text{MoO}_3$ ) in der bereits zitierten US-PS. 4-227. 024 erwähnt, jedoch wird dort dieses Oxidgemisch für die Phenolmethylierung als unbrauchbar bewertet. Auch zeigt sich beim direkten Vergleich  
10 der binären Oxidgemische Fe/Cr, Fe/Mo, Fe/W unter sonst identischen Versuchsbedingungen, daß bei hoher Gesamtselektivität zur ortho-Alkylierung ein Abfall der Selektivität zum 2.6-Dimethylphenol eintritt, wenn man von Fe-/Cr-oxid zu Fe-/Mo-oxid und schließlich  
15 zu Fe-/W-oxid übergeht.

- Überraschend und entgegen der Lehre der US-PS 4 227 024 wurde nun gefunden, daß man zu technisch brauchbaren Katalysatoren gelangt, wenn man Eisenoxid, z. B.  
20  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mit Molybdänoxid  $\text{MoO}_3$  oder Wolframoxid  $\text{WO}_3$  in Verbindung mit den Oxiden der Erdalkalimetalle Magnesium, Calcium oder Barium, der Seltenerdmetalle Lanthan oder Cer oder des Mangans einsetzt. Die erfindungsgemäßen ternären Oxidgemische haben typischerweise Metallatomverhältnisse Fe/Mo bzw. W/Erdalkali-  
25 metall bzw. Seltenerdmetall bzw. Mangan wie 100/0.2 bis 10/0.2 bis 10, bevorzugt von 100/0,4 bis 4/0,4 bis 4.

- Bevorzugt setzt man ternäre Oxidgemische aus Eisenoxid, Wolframoxid und einem oder mehreren Oxiden der Elemente  
30 Magnesium, Calcium, Barium, Lanthan, Cer und Mangan, insbesondere Barium, Magnesium und Cer, ein. Die Oxidgemische aus Eisenoxid, Wolframoxid und Magnesiumoxid setzt man vorzugsweise im Metallverhältnis 100 zu 0,2 bis 2 zu 0,2 bis  
35 2 ein.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen ternären Katalysatoren erfolgt nach bekannten Verfahren, z. B. durch innige Vermischung der oxidischen Komponenten oder bevorzugt durch Copräzipitation der Hydroxide bzw. Oxide

aus wäßrigen Lösungen der Metallsalze, wobei Molybdän  
z. B. als Ammoniummolybdat, Wolfram als Ammonium-  
wolframat eingesetzt werden kann, mit Basen wie wäßriger  
Ammoniaklösung, Alkalilaugen oder Alkali(bi)carbonat-  
5      lösungen. Der Eisen-hydroxid, beispielsweise -(III)-  
hydroxid-Niederschlag, der die Oxide/Hydroxide der  
Zusatzkomponenten in gleichmäßiger Verteilung enthält,  
wird mit Wasser von Fremdionen und evtl. überschüssiger  
Base freigewaschen, bei 130 °C getrocknet und zu Pulver  
10      vermahlen. Das pulverförmige Oxidgemisch kann, gegebenen-  
falls nach Zugabe von bis zu 10 Gew.-% eines inerten  
Zuschlagstoffes, wie z. B. Graphit, zu Formkörpern ge-  
eigneter Größe - Tabletten oder Strangpreßlinge -  
verpreßt werden. Nach Calcinierung bei Temperaturen  
15      von 300 bis 500 °C sind die Katalysator-Formkörper  
für die in der Gasphase stattfindende Umsetzung der  
Phenole mit Methanol vorbereitet. Die Formkörper werden  
in von außen thermostatisierbare Reaktionsrohre mit  
Innendurchmessern von bis zu 50 mm, bevorzugt bis  
20      zu 32 mm, eingefüllt. Die Reaktionspartner (phenolische  
Verbindung und Methanol) werden im bestimmten Molver-  
hältnis vor Eintritt in das mit Katalysator gefüllte  
Reaktionsrohr verdampft, zweckmäßig in der Art, daß  
eine Lösung der phenolischen Verbindung in der berechneten  
25      Menge Methanol einem Verdampfer/Vorheizer zugeführt  
wird und das aus diesem austretende Dampfgemisch über  
den Katalysator geleitet wird.

Die Reaktion findet unter folgenden Bedingungen statt:

30      Molverhältnis phenolische Verbindung zu Methanol  
wie 1 : 1 bis 1 : 10, Raumgeschwindigkeit (LHSV),  
berechnet für das Reaktanden-Gemisch vor der Ver-  
dampfung, 0.05 bis 3 h<sup>-1</sup>  
35      Reaktionstemperatur 270 bis 400 °C, bevorzugt  
300 bis 350 °C  
Druck 1 bis 4 bar absolut.

Unter den genannten Reaktionsbedingungen gelingt es,  
einen praktisch vollständigen Umsatz der eingesetzten  
phenolischen Verbindung herbeizuführen, wobei sich die  
gewünschten ortho-Alkylierungsprodukte in hoher Selektivität bilden.

Die folgenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung:

Vergleichsbeispiele A, B und C

10

Binäre Katalysatoren Fe/Cr, Fe/Mo und Fe/W werden  
durch Copräzipitation der Hydroxide/Oxide mit  
10 %iger wässriger  $\text{NH}_3$ -Lösung aus wässrigen Lösungen  
von je 404 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  mit

15 Vgl.-Beispiel A: 2 g  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Vgl.-Beispiel B: 0,87 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Vgl.-Beispiel C: 1,3 g  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

hergestellt. Die, wie oben beschrieben, vorbereiteten  
Katalysatoren werden in Reaktionsrohre ( $D_i = 22 \text{ mm}$ )

20 eingefüllt und in einem Thermostatenbad temperiert.

Phenol-/Methanoldämpfe (Molverhältnis 1 : 5) werden

bei Normaldruck über die Kontakte geleitet. Die LHSV  
beträgt in allen drei Fällen  $0,09 \text{ h}^{-1}$ , die Reaktions-  
temperatur  $323^\circ\text{C}$ . Die die Reaktionsrohre verlassenden

25 Produktdämpfe werden in durch Wasser gekühlten Kühlern  
kondensiert, die so verflüssigten Produktgemische durch  
Gaschromatografie analysiert. Mit den binären Katalysa-  
toren erhält man nach einer Laufzeit von 76 Stunden  
die folgenden Ergebnisse:

Vgl.- Bei- spiel	Oxid-Komponenten Metallatomverh.	Phenol-Umsatz (%)	Selektivität (%) zu				
			o-Kresol	2.6-DMP +)	ortho- Methy- lierung	Trimethyl- phenolen	
5	A	Fe/Cr 100/0.5	99.9	5,0	92.7	97.7	2.3
	B	Fe/Mo 100/0.5	99.9	11.9	84.9	96.8	3.2
10	C	Fe/w 100/0.5	99.6	21.4	75.0	96.4	3.6

\*) 2.6-DMP = 2.6-Dimethylphenol

- 15 Die Vergleichsbeispiele zeigen, daß der binäre Fe/Mo-Kontakt eine schwächere Aktivität zur gewünschten Zweitalkylierung (2.6-Dimethylphenolbildung) hat als der binäre Fe/Cr-Kontakt und daß der binäre Fe/W-Kontakt schwächere Zweitalkylierungsaktivität hat als der Fe/Mo-Kontakt.
- 20

#### Beispiele 1 bis 4

- Die folgenden Beispiele stellen erfindungsgemäße ternäre Katalysatoren auf Basis Fe/Mo dar, die zusätzlich eine weitere oxidische Komponente enthalten. Sie werden nach der Copräcipitationsmethode bereitet aus je
- 25 404 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und 0.87 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sowie
- Beispiel 1: 1.18 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 30 Beispiel 2: 1.24 g  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Beispiel 3: 1.45 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Beispiel 4: 1.44 g  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- Die durch Fällung mit Ammoniakwasser aus wäßriger Lösung erhaltenen Niederschläge werden nach Filtration, Waschung und Trocknung zu 3 x 3 mm Tabletten verpreßt, die
- 35



anschließend bei 450 °C im Luftstrom calciniert werden. Phenol-/Methanol-Dampfgemische (Molverhältnis 1 : 5) werden bei 1 bar über die Katalysatoren geleitet, die sich in Reaktionsrohren mit einem Innendurchmesser von 22 mm befinden. Die Raumgeschwindigkeit des Phenol-/Methanol-Einsatzgemisches vor der Verdampfung beträgt einheitlich  $0.08 \text{ h}^{-1}$ . Nach einer Versuchszeit von 100 h erhält man die folgenden Ergebnisse:

O.2. 4001/4075

- 8 -

Bspl.	Katalysator Atomverhältnis	Reaktions- temperatur (°C)	Phenol- Umsatz (%)	Selektivität (%) zu		
				O-Kresol	2,6-DMP <sup>†</sup> )	ortho- Methy- lierung
1	Fe/Mo/Ca 100/0.5/0.5	324	99.7	11.7	82.4	94.1
2	Fe/Mo/Ba 100/0.5/0.5	324	99.4	16.4	80.4	96.8
3	Fe/Mo/Ce 100/0.5/0.33	320	99.3	12.2	85.4	97.6
4	Fe/Mo/Mn 100/0.5/0.5	324	99.4	15.5	82.7	98.2
						Trimethyl- phenolen
						4.2
						2.1
						2.0
						1.3

<sup>†</sup>) 2,6-DMP = 2,6-Dimethylphenol  
para-Kresol bildet sich mit Selektivitäten von <0.1 %

0171792

5

10

15

Beispiel 5

Der Katalysator des Beispiels 3 (Fe/Mo/Ce) wird einem Langzeittest über 1 000 h unterworfen. Dabei wird die Reaktionstemperatur bei 1 bar schrittweise in dem Maße erhöht, daß der Phenolumsatz größer als 99 % bleibt.

10	Laufzeit (h)	70	380	730	1150
	Reaktionstemperatur (°C)	319	322	324	326
	Phenolumsatz (%)	99.6	99.7	99.5	99.6
	Selektivität zur ortho-Methylierung (%)	97.4	97.9	98.2	98.5
	davon zu ortho-Kresol (%)	10.0	10.2	10.3	10.5
	2.6-DMP (%)	87.4	87.7	87.9	88.0
15	Trimethylphenolen (%)	2.2	2.0	1.2	1.1

Über die gesamte Laufzeit wird para-Kresol nur in Selektivitäten von < 0.1 % gebildet. Der Katalysator ist nach der Versuchszeit von über 1 000 h noch voll aktiv bei hoher Selektivität zu ortho-Methylierungsprodukten.

Beispiele 6 bis 9

Erfindungsgemäße ternäre Katalysatoren auf Basis Fe/W werden nach der Copräzipitationsmethode hergestellt aus je 404 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 1.32 g  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  sowie

Beispiel 6: 1.28 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Beispiel 7: 2.17 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Beispiel 8: 1.30 g  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

30 Beispiel 9: 2.17 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Über die bei 450 °C calcinierten Katalysatoren (Tabletten 3 x 3 mm) werden unter gleichen Bedingungen wie in den Beispielen 1 bis 4 Phenol/Methanoldämpfe (Molverhältnis 1 : 5) geleitet. Nach einer Versuchszeit von 100 h erhält man die folgenden Ergebnisse:

Bspl.	Katalysator Atomverhältnis	Reaktions- temperatur (°C)	Phenol- Umsatz (%)	Selektivität (%) zu			Methanol- Verlust <sup>+</sup> (%)
				o-Kresol	2.6-DMP	Trimethylphenolen	
6	Fe/W/Mg 100/0.5/0.5	326	99.7	7.3	85.1	6.6	34
7	Fe/W/La 100/0.5/0.5	320	99.6	8.0	89.3	1.9	39
8	Fe/W/Ba 100/0.5/0.5	318	99.9	5.4	93.1	1.1	32
9	Fe/W/Ce 100/0.5/0.5	320	99.1	7.2	90.0	2.0	40

<sup>+</sup>) Methanol-Verlust in Form von gasförmigen Zersetzungsprodukten

(H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) in % vom Einsatz.

para-Kresol ist in den Reaktionsprodukten nur in Spuren unter 0.1 Gew.-% enthalten.

0171792

Beispiel 10

Ein Katalysator, bestehend aus Eisen-, Wolfram- und Bariumoxid, in den Metallatomverhältnissen 100 : 2 : 0.6, der nach der Copräcipitationsmethode hergestellt worden ist, wird unter Bedingungen wie im Beispiel 5 einem Test über 2 000 h unterworfen.

Dabei erhält man folgende Ergebnisse:

Laufzeit (h)	20	170	242	506	1 203	2 076
Reaktionstemperatur (°C)	314	319	322	324	324	328
Phenolumsatz (%)	99.6	99.8	99.8	99.7	99.0	99.7
Selektivität zur ortho-alkylierung (%)	97.8	98.3	98.4	98.4	98.7	98.2
davon zu o-Kresol (%)	11.7	6.7	7.4	12.7	9.9	11.1
2.6-DMP (%)	86.1	91.6	91.0	85.7	88.8	87.1
Trimethylphenolen (%)	1.3	1.0	0.95	0.87	0.90	1.1
Methanol-Verlust (%)	28	32	33	34	34	35

Die Raumgeschwindigkeit (LHSV) beträgt während der gesamten Laufzeit  $0.08 \text{ h}^{-1}$ . Am Ende der Versuchszeit ist der Katalysator noch voll aktiv und zeigt eine hohe Selektivität. para-Kresol bildet sich nur in Spuren von unter 0.1 Gew.-%. Die Methanol-Verluste sind verhältnismäßig gering.

Beispiel 11

Nach der Copräcipitationsmethode wird ein Katalysator aus 404 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 2,64 g  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  
 5 1,30 g  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und 1,44 g  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bereitet. Zur Fällung des Hydroxid-/Oxid-Niederschlages aus der wäßrigen Lösung der Salze wird wäßrige Ammoniak-Lösung benutzt. Das Metallatomverhältnis Fe/W/Ba/Mn beträgt 100/1 /0,5/0,5. Das nach Filtration mit Wasser gewaschene,  
 10 dann bei 130 °C getrocknete und zu Tabletten (3 x 3 mm) verpreßte Gemisch wird bei 430 °C calciniert. Phenol-/Methanoldämpfe (Molverhältnis 1 : 5) werden mit LHSV = 0,1 h<sup>-1</sup> bei 1 bar über den Katalysator geleitet, der sich in einem Reaktionsrohr mit einem Innendurchmesser von 22 mm befindet. Nach einer Laufzeit von 100 h beträgt der  
 15 Phenol-Umsatz laut gaschromatografischer Analyse des Reaktionsproduktes 99,4 %, wobei die Reaktorinnentemperatur zu diesem Zeitpunkt bei 325,5 °C gehalten wird. Die Selektivitäten zu ortho-Kresol, 2,6-Dimethylphenol  
 20 bzw. Trimethylphenolen betragen 8,2 %, 90,1 % bzw. 1,3 %.

Beispiel 12

Aus einer wäßrigen Lösung von 404 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  
 25 2,61 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 1,45 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 5,76 g  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Metallatomverhältnis Fe/Mo/Ce/Mn = 100/1,5/0,5/2,0) werden mit 10 %iger wäßriger Natronlauge die Metallhydroxide/-oxide ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser  
 30 gewaschen, danach getrocknet, pulverisiert, zu 3 x 3 mm-Tabletten verpreßt und diese bei 420 °C calciniert. Phenol-/Methanoldämpfe (Molverhältnis 1 : 5) werden mit einer Raumgeschwindigkeit LHSV = 0,09 h<sup>-1</sup> über den Katalysator, der sich in einem Reaktionsrohr mit dem inneren Durchmesser von 22 mm befindet, geleitet  
 35 (Druck 1 bar).

- Nach einer Laufzeit von 130 h und bei einer Reaktor-  
innentemperatur von 322 °C beträgt der Phenolumsatz  
99,4 % und die Selektivität zu ortho-Kresol 13,1 %,  
zu 2,6-Dimethylphenol 84,2 % und zu Trimethylphenolen  
5 1,8 %. Im Reaktionsprodukt befindet sich para-Kresol  
nur in Spuren von <0,1 Gew.-%.

Beispiele 13 bis 15

- 10 Erfindungsgemäße ternäre Katalysatoren auf Basis  
Fe/W/Mg werden nach der Copräzipitationsmethode herge-  
stellt aus je 250 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , 0,80 g  
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  sowie  
Beispiel 13: 0,81 g 5  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$   
15 Beispiel 14: 0,66 g 5  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$   
Beispiel 15: 0,99 g 5  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Die Fällung und Trocknung erfolgt wie bei den Beispielen  
1 bis 4, die Calcinierung wird bei 400 °C durchgeführt.

- 20 Die Beispiele 13 bis 15 werden bei einem Eduktkomponenten-  
verhältnis von Phenol/Methanol = 1/5 entsprechend den  
Angaben der Tabelle durchgeführt.

25 Beispiele 16 und 17

- Die Darstellung der Katalysatoren erfolgt wie unter Beispiel  
13 bis 15 aufgeführt. Die Durchführung erfolgt mit gleichem  
Phenol/Methanol-Verhältnis wie oben und weiter entsprechend  
30 den Angaben in der Tabelle.

O.Z. 4001/4075

- 14 -

Beispiel	Atomverhältnis Fe / W / Mg	Katalysator- laufzeit (h)	IHSV	Reaktor- temp. (°C)	Druck (bar)	Phenol- Umsatz (%)
13	100/0.5/0.5	150	0,1	323	1	99,8
14	100/0.4/0.5	100	0,1	323	1	99,9
15	100/0.6/0.5	70	0,09	323	1	99,9
16	100/0.5/0.5	100	0,09	323	2	99,8
17	100/0.5/0.5	80	0,09	323	4	99,8

5

Beispiel	% Selektivität zu			% CH <sub>3</sub> OH Verl.	
	o-Kresol	2,6-DMP	Rest		
13	6,9	87,7	4,3	35	
14	9,7	83,0	6,3	28	
15	8,8	81,4	4,5	32	
16	7,1	84,3	5,1	28	
17	7,3	83,9	5,5	27,5	

10

15



Patentansprüche:

1. Verfahren zur ortho-Methylierung von Phenolen,  
die mindestens eine freie ortho-Stellung besitzen,  
5 durch Umsetzung dieser Phenole mit Methanol im  
Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 10 bei 270 bis 400 °C  
in der Gasphase, bei einem Druck von 1 bis 4 bar  
absolut, Raumgeschwindigkeiten (LHSV) von 0.05 bis 3 h<sup>-1</sup>  
und in Gegenwart von Eisenoxid-Katalysatoren,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators  
durchführt, der aus einer Kombination aus  
a) Eisenoxid, b) Molybdän- oder Wölframoxid und  
c) einem oder mehreren Oxiden der Elemente Magnesium,  
15 Calcium, Barium, Lanthan, Cer, Mangan im Metall-  
atomverhältnis a) zu b) zu c) wie 100 zu 0.2 bis 10  
zu 0.2 bis 10 besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
daß man einen Katalysator im Metallatomverhältnis  
a) zu b) zu c) von 100 zu 0,4 bis 4 zu 0,4 bis 4  
einsetzt.
- 25 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man einen Katalysator einsetzt, der aus einer  
Kombination aus a) Eisenoxid, b) Wolframoxid und  
c) einem oder mehreren Oxiden der Elemente Magnesium,  
30 Calcium, Barium, Lanthan, Cer und Mangan besteht.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man einen Katalysator einsetzt, der aus einer  
35 Kombination aus a) Eisenoxid, b) Wolframoxid und  
c) Bariumoxid besteht.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man einen Katalysator einsetzt, der aus einer  
Kombination aus a) Eisenoxid, b) Wolframoxid und  
c) Magnesiumoxid besteht.
6. Katalysator zur ortho-Methylierung,  
gekennzeichnet durch  
die Kombination aus a) Eisenoxid, b) Molybdän-  
oder Wolframoxid und c) einem oder mehreren Oxiden  
der Elemente Magnesium, Calcium, Barium, Lanthan,  
Cer und Mangan im Metallatomverhältnis a) zu b) zu c)  
von 100 zu 0.2 bis 10 zu 0.2 bis 10.
7. Katalysator zur ortho-Methylierung nach Anspruch 6,  
gekennzeichnet durch  
die Kombination aus a) Eisenoxid, b) Wolframoxid  
und c) Bariumoxid im Metallatomverhältnis a) zu b)  
zu c) von 100 zu 0,4 bis 4 zu 0,4 bis 4.
8. Katalysator zur ortho-Methylierung nach Anspruch 6,  
gekennzeichnet durch  
die Kombination aus a) Eisenoxid, b) Wolframoxid,  
und c) Magnesiumoxid im Metallatomverhältnis a) zu b)  
zu c) von 100 zu 0,2 bis 2 zu 0,2 bis 2.